

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE
SERVICE
de la PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

BREVET D'INVENTION

P.V. n° 870.182

N° 1.302.041

Classification internationale : C 01 g — C 23 g

Procédé de production directe d'hydrates inférieurs de sulfate ferreux et régénération d'acide sulfurique à partir des bains de décapage.

Société dite : CESKOSLOVENSKA AKADEMI VED résidant en Tchécoslovaquie.

Demandé le 4 août 1961, à 19^b 30^m, par poste.

Délivré par arrêté du 16 juillet 1962.

(*Bulletin officiel de la Propriété industrielle*, n° 34 de 1962.)

(*Demande de brevet déposée en Tchécoslovaquie le 4 août 1960, sous le n° 4.896/60, aux noms de Vladimir BASTECKY, Ota HAJICEK, Karel KLOC, Jarosla PETLICKA, Vera KREJCOVA et Rudolf STRUBL.*)

La présente invention concerne le traitement de bains obtenus après décapage par l'acide sulfurique, ces bains contenant essentiellement du sulfate ferreux ou du sulfate ferrique, qui sont normaux ou basiques et dont la concentration de l'acide libre est devenue plus faible que celle des bains de départ. Le traitement selon l'invention ne se trouve généralement en rien si la solution-mère contient également des sulfates purs, ce qui peut être mis à profit pour le traitement du vitriol vert ou tétrahydrate.

La pratique actuellement en usage consiste fréquemment à utiliser à fond le bain de décapage jusqu'à ce qu'il ne contienne plus qu'un minimum d'acide libre. A ce moment, la masse peut être neutralisée et rejetée comme impropre à tout décapage additionnel.

Des procédés de régénération des bains de décapage n'ont guère servi jusqu'à présent que de manière occasionnelle. Les procédés suggérés se sont révélés très primitifs ou fort coûteux, mais peu efficaces.

Les procédés les plus fréquemment employés à cette fin sont basés sur la réduction du sulfate ferreux (bivalent) ayant l'aspect de vitriol « vert » après addition d'acide sulfurique. D'autres procédés fréquemment utilisés opèrent par cristallisation de vitriol « vert » après refroidissement et addition de sulfate déshydraté. Un procédé connu consiste à refroidir le bain de décapage et à le concentrer dans des cristallisoirs sous vide. On peut faire usage d'un cylindre évaporatoire. On peut procéder à un refroidissement suivi d'une concentration, de sorte à en obtenir du vitriol d'où on tire un monohydrate, lequel est, à son tour, traité pour être transformé en acide sulfurique.

Suivant un autre procédé connu, à la suite d'un refroidissement suivi d'une concentration, on obtient un mélange de monohydrate et d'heptahydrate.

Suivant un autre procédé, on fait passer des gaz chauds à travers la solution : à mesure que la concentration en H_2SO_4 augmente, il se précipite de $FeSO_4 \cdot 1 \frac{1}{2} H_2O$, qui fournit après briquetage avec du charbon, de l' SO_2 et du H_2SO_4 par la méthode de contact. Ce procédé est fort onéreux et ne peut être mis en application que dans de grandes usines. Un procédé combine une élévation de la température avec une addition d'acide et une évaporation.

On peut procéder à une évaporation par des agents de chauffage submersés.

Un procédé permet d'obtenir du monohydrate dans des tours de pulvérisation, dans lesquelles le bain est soumis à une pulvérisation à l'encontre d'un courant d'air chaud.

On connaît également divers procédés pour transformer le sulfate ferreux en chlorure et acide sulfurique.

On a proposé de traiter les bains par des procédés d'amalgamation et on a obtenu du fer sous forme d'une poudre en traitant par distillation l'amalgame obtenu.

Jusqu'à présent les procédés électrolytiques n'ont pas rencontré de succès industriel, étant donné que l'acidité du bain agit défavorablement sur le procédé.

Une élimination de sulfate ferreux par addition de solvants provoquant la séparation de sels doit retenir l'attention, mais on n'a obtenu que des résultats pratiques assez douteux.

On a également proposé des procédés de régénération basés sur la solubilité de sulfate ferreux dans une certaine zone de température. Du vitriol « vert » est ainsi obtenu après une certaine concentration, par évaporation à la suite d'un refroidissement à 20 °C. Le vitriol « vert » est transformé en monohydrate par addition d'acide sulfurique au prix



Best Available Copy

d'une perte relativement élevée d'acide. Le procédé complexe pour obtenir du vitriol « vert » par concentration et refroidissement, suivi de sa transformation en monohydrate, exige le départ, par évaporation, d'une quantité d'eau nettement plus grande.

Le grand nombre de brevets et d'articles que comporte la littérature technique sur ce point est une preuve de l'intérêt qui s'attache à la solution du problème de la régénération des bains de décapage et de l'obtention de sulfate ferreux.

L'invention concerne notamment un procédé de production directe de sulfate ferreux faiblement hydraté avec régénération de l'acide sulfurique de bains de décapage usés, procédé caractérisé par ce qu'on chauffe le bain de décapage usé dans une enceinte sous pression procédé simple et économique.

Suivant un mode de réalisation on chauffe le bain à une température entre 101 et 220 °C.

Le procédé de l'invention fait usage du coefficient de solubilité négatif, en fonction de la température, du sulfate ferreux. Ce coefficient négatif correspond à la propriété qu'ont certaines matières de voir diminuer leur coefficient de solubilité lorsque leur température s'élève dans une certaine zone. À l'opposé des propositions faites par d'autres procédés, l'invention fait usage de températures allant de 101° et 220 °C, à une pression pouvant être de 1 atmosphère, mais pouvant aller jusqu'à 25 atmosphères — obtenus par une méthode quelconque — de sorte à former des hydrates inférieurs, ce qui est économiquement avantageux.

Dans le cas dont il s'agit l'unique composant en présence dans le bain de décapage est l'acide sulfurique, qui, après avoir servi dans une mesure plus ou moins grande, passe à l'état de sulfate ferreux ou à celui de sulfate ferrique, sous leur forme normale ou sous leur forme basique, selon les conditions.

Le procédé de l'invention fournit, indépendamment de toute opération d'évaporation, de refroidissement, d'addition d'acide sulfurique ou autres opérations, strictement du sulfate ferreux légèrement hydraté à 1 jusqu'à 2 molécules d'eau, ceci incluant, non seulement l'eau de cristallisation, mais également l'humidité, laissant une solution résiduelle de sulfate ferreux dans l'acide sulfurique, ce dernier pouvant servir à nouveau pour des décapages ultérieurs, soit directement, soit après addition d'acide frais destiné à obtenir la concentration requise. Le sulfate ferreux faiblement hydraté peut être traité par les méthodes connues pour donner de l'acide sulfurique ainsi que des oxydes de fer. Le procédé ne se trouve en rien gêné par la présence, dans le bain de décapage, d'autres sulfates ou même d'autres éléments, tels que SiO_2 .

Le procédé nouveau pour l'obtention, par voie

directe de sulfate ferreux faiblement hydraté ainsi que la régénération de l'acide sulfurique dans des bains de décapage usés résulte de ce que le bain de décapage usé est chauffé à une température dépassant 100 °C, ladite température et la pression correspondante ou augmentée étant maintenues pendant le temps exigé. Au cours du procédé de filtration qui suit, il est possible de se servir avantageusement de la pression régnant dans l'enceinte de réaction pour séparer des eaux-mères les composés qui sont formés selon des formules strictes.

La quantité de ces sulfates ainsi précipités, qui peuvent encore servir ultérieurement, et traités selon des méthodes connues, dépend de la température ainsi que de la pression mises en œuvre, de la concentration en acide libre, et aussi, dans une certaine mesure, de la chaleur appliquée ou encore de l'allure de l'accroissement de la température.

Des essais ont montré que les bains de décapage usés, contenant, par litre, 171,3 g de Fe — soit 130,4 g de Fe^{++} et 40,9 g de Fe^{+++} — ainsi que 56,7 g de H_2SO_4 , ayant une densité de 1,15 à 60 °C ont, pour la concentration en acide indiquée, les solubilités suivantes aux températures ci-après au bout de quinze minutes :

100 °C.....	96,2 g Fe par litre
120 °C.....	54,0 g Fe par litre
140 °C.....	42,8 g Fe par litre
160 °C.....	39,4 g Fe par litre

C'est pourquoi un bain de décapage peut être traité par le procédé de l'invention lorsque la concentration du fer sous forme de sulfate bivalent dépasse les solubilités susindiquées.

Du sulfate ferreux solide peut être séparé de ses eaux-mères à l'état chaud sous forme pulvérulente — du moment qu'on le soutire à chaud — sinon il se présente sous une forme compacte.

Lorsque le bain de décapage contient également du fer trivalent, ce dernier est réduit dans un dispositif sous pression chauffé pour être transformé en sulfate bivalent, avec augmentation simultanée de la quantité totale d'acide sulfurique libre dans le bain de traitement.

Un avantage du procédé nouveau comparé aux procédés anciennement connus est qu'il n'est désormais plus nécessaire de procéder à l'évaporation de l'eau en excès au cours du stade de concentration, ce qui permet d'économiser une quantité importante de chaleur; il n'est plus davantage nécessaire de faire la dépense de frigories pour refroidir la solution ou d'y pratiquer d'autres additions. D'autres avantages sont que les sulfates ferreux de faible hydratation sont obtenus en un seul temps et que, au cours de la transformation subséquente en oxydes de fer et en acide sulfurique, la chaleur consommée pour l'enlèvement de l'eau de cris-

tallisation est nettement moindre que pour le traitement de sulfates plus hydratés. Le procédé selon l'invention peut également être utilisé à des bains de décapage dont partie de l'acide a déjà été transformée en sels cristallisés — ce qui est fréquemment le cas — également lorsqu'il s'agit de transformer des stocks existants ou des quantités produites régulièrement de vitriol « vert » sous forme d'hydrates de faible hydration qui sont d'un usage plus avantageux et permettent d'introduire du vitriol « vert » dans des bains usés.

Le procédé nouveau est de grande simplicité technique, très efficace, facile à mettre en œuvre et ainsi à automatiser.

L'invention s'étend également aux caractéristiques résultat de la description ci-après ainsi qu'à leurs combinaisons possibles.

La description ci-après se rapporte à un exemple de réalisation.

Le bain de décapage utilisé contenant 171,3 g de Fe par litre — soit 130,4 g de Fe^{++} par litre et 40,9 g de Fe^{+++} par litre — ainsi que 56,7 g de H_2SO_4 libre avait atteint les concentrations suivantes après traitement dans une enceinte appropriées aux exigences requises :

À 100 °C.....	96,2 g Fe par litre
À 120 °C.....	54,0 g Fe par litre
À 140 °C.....	42,8 g Fe par litre
À 160 °C.....	39,4 g Fe par litre

Après traitement, 1 litre du bain de décapage spécifié ci-dessus a donné :

À 100 °C, 75,1 g Fe, à savoir 204,3 g de FeSO_4 ou 43,8 % du fer total;

À 120 °C, 117,3 g Fe, à savoir 319,1 g de FeSO_4 ou 68,5 % du fer total;

À 140 °C, 128,5 g Fe, à savoir 349,5 g de FeSO_4 ou 75,0 % du fer total;

À 160 °C, 131,9 g Fe, à savoir 358,8 g de FeSO_4 ou 76,9 % du fer total.

sous la forme d'hydrates contenant environ 1,8 % de molécules d'eau, ceci comportant à la fois l'eau de cristallisation et l'humidité. La teneur en acide libre du sel précipité est d'environ 2 % en poids par rapport au sulfate cristallisé, la part de fer trivalent pouvant osciller entre 0,7 et 1,7 % du contenu total en fer.

La description ci-dessus ne limite pas l'invention; d'autres modifications sont aussi possibles sans sortir du domaine de l'invention.

RÉSUMÉ

L'invention s'étend aux caractéristiques ci-après et à leurs combinaisons possibles :

1° Procédé de production directe de sulfate ferreux faiblement hydraté avec régénération de l'acide sulfurique de bains de décapage usés, procédé caractérisé par ce qu'on chauffe le bain de décapage usé dans une enceinte sous pression, procédé simple et économique;

2° On chauffe le bain à une température comprise entre 101 et 220 °C;

3° La pression est comprise entre 1 et 25 atmosphères;

4° On sépare le composé pur des eaux-mères par filtration en faisant usage de la pression régnant au sein de l'enceinte de réaction.

Société dite : CESKOSLOVENSKA AKADEMI VED

Par procuration :

BERT & DE KERAVENANT

Best Available Copy